

УДК 546.791.Б 161:543.062

ОБ УСТАНОВЛЕНИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА В МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА

В.М.Голик, Н.Г.Герасимович, И.С.Израилевич, Ю.М.Кежутин, И.Г.Лапп
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск, Дзержинского, 2

Поступила в редакцию 18 января 2002 г.

В отличие от методики ASTM C761 показана возможность использования теоретического значения «гравиметрического фактора» - содержания урана в U_3O_8 , рассчитанного из стехиометрического состава U_3O_8 . Для этого использована закись-окись урана U_3O_8 , полученная из аттестованного по массовой доле UF_6 стандартного образца гексафторида урана, и рассчитано содержание урана в U_3O_8 исходя из стехиометричности исходного UF_6 .

Голик Василий Михайлович – зам. начальника ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия урана и высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектроскопия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Герасимович Наталья Геннадьевна – ведущий инженер-химик ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: аналитическая химия урана и его соединения, химические методы определения примесей в урановых материалах.

Израилевич Иосиф Семенович – ведущий инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, доктор технических наук.

1. Введение

Определение содержания урана в гексафториде урана (или «гексафторида урана в гексафториде урана») является одним из основных анализов, выполняемых при поставках как гексафторида природного урана, так и гексафторида урана, обогащенного ураном-235. Этот анализ

Область научных интересов: физические и химические методы анализа содержания примесей, в том числе, радиоактивных, в урановых материалах и объектах окружающей среды.

Кежутин Юрий Михайлович – руководитель группы физико-химического анализа ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия урановых материалов, объектов окружающей среды, физико-химические методы анализа содержания примесей.

Лапп Ирина Геннадьевна – инженер химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: химические методы анализа урановых материалов.

необходим не только для знания весового баланса при взаиморасчетах, но и для оценки химической чистоты материала.

В международных спецификациях (технических условиях на гексафторид урана) [1, 2] содержится требование, чтобы содержание гексафторида урана в поставляемом продукте было не ме-

нее 99,5%. Однако отдельные фирмы ужесточают это требование до 99,95%. Как правило, продукт бывает еще чище – массовая доля гексафторида урана близка к 100%. Таким образом, при определении содержания UF_6 в UF_6 речь идет об анализе высокочистого материала.

В сборнике методик анализа гексафторида урана ASTM C761 [3] содержится описание гравиметрической методики определения урана в его гексафториде. На УЭХК была разработана, прошла метрологическую аттестацию и включена в отраслевой реестр Минатома отраслевая методика ОИ 001.464-99 [4], являющаяся модификацией гравиметрической методики, приведенной в [3]. Погрешность методики составляет $\pm 0,016\%$.

Суть методики заключается в следующем. На специальной установке лабораторного пробоотбора отбирается проба гексафторида массой 8-10 г в жидкой фазе в тарированный пробоотборник, изготовленный из коррозионно-стойкого материала – полупрозрачного политрифторхлорэтилена (TFCE) (в отечественной практике используются пробоотборники из прозрачного лейкосапфира). Отборник заполняется жидким гексафторидом урана, замораживается жидким азотом, отсоединяется от установки и уплотняется заглушкой. После отогревания отборника до комнатной температуры в эксикаторе он взвешивается с точностью до 0,2 мг и снова замораживается. Заглушка с пробоотборника снимается, и он погружается в тарированную платиновую лодочку (ванночку), заполненную бидистиллированной водой, для проведения количественного гидролиза. Затем раствор уранилфторида упаривается под инфракрасной лампой и при температуре 875°C проводится количественный пиролиз для получения закиси-оксида урана. После охлаждения закись-окись взвешивается в лодочке с точностью до 0,2 мг.

Расчетная формула для вычисления содержания урана (X) в образце UF_6 записывается в виде:

$$X = \frac{rU}{rUF_6} = \frac{g(1-C) \cdot F}{mA - B} \quad (1)$$

где g – масса закиси-оксида, г; $g = g_2 - g_1$; g_2 – масса лодочки с закись-окисью, г; g_1 – масса пустой лодочки, г; C – суммарное содержание примесей металлов, в пересчете на их оксиды в закиси-оксида (определяется спектральным анализом); m – наблюдаемая масса пробы гексафторида урана по показаниям весов, г; $m = m_1 - m_2$; m_1 – масса пробоотборника с гексафторидом урана, г; m_2 – масса пустого пробоотборника, г; A – поправка на подъемную силу воздуха при взвешивании про-

боотборника; B – поправка на массу избыточно-го воздуха, захваченного в охлажденный жидким азотом пробоотборник при его отсоединении от пробоотборной установки; F – гравиметрический фактор – содержание урана в закиси-окиси,

$$F = \frac{rU}{rU_3O_8}.$$

Как известно, закись-окись урана является соединением, в котором стехиометрическое содержание кислорода ($UO_{2.666}$) может отклоняться как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от условий получения. Поэтому вопрос о значении гравиметрического фактора (F) требует отдельного рассмотрения. Но сначала оценим величины других вышеупомянутых поправок.

Поправка на подъемную силу воздуха может быть рассчитана. Она определяется разностью между плотностью образца гексафторида урана ($\rho = 5,0 \text{ г/см}^3$) и плотностью латунных гирек – $8,0 \text{ г/см}^3$ и имеет вид:

$$A = \frac{1 - d/b}{1 - d/g} \quad (2)$$

где d – плотность воздуха, г/см^3 ; b – плотность латунных гирек, $b = 8,0 \text{ г/см}^3$. При атмосферном давлении 760 мм рт. ст. температуре $t = 20^\circ\text{C}$ и влажности 50% значение $d = 0,00118 \text{ г/см}^3$.

Для типичного в наших условиях (Средний Урал) атмосферного давления – 735 мм рт. ст. и при комнатной температуре 22°C $d = 0,00115 \text{ г/см}^3$. При этом значении $A = 1,000086$ и при массе образца UF_6 $m = 8 \text{ г}$ поправка составит $\Delta m = +0,0007 \text{ г}$. В конечном результате эта поправка составит $(-0,009)\%$.

Вторая поправка определяется экспериментально. Она зависит от условий отбора пробы UF_6 (в том числе от времени замораживания пробоотборника до отсоединения от пробоотборной установки); конструкции пробоотборника (величины внутреннего объема), массы пробы. В случае достаточно длительного замораживания (~10 минут) и совершенно герметичного отборника (избыточное давление воздуха может достигать 2 атм.) для массы пробы 8 г эта поправка может составить приблизительно 0,0025 г. В том случае, если избыточного давления в отборнике нет (отборник неплотен), эта поправка равна нулю. Подробное рассмотрение всех этих поправок приводится в [5].

2. Определение значения гравиметрического фактора

Теоретическое значение фактора F при стехиометрическом содержании кислорода в закиси-

оксида урана зависит от изотопного состава урана в пробе и его можно легко рассчитать. При этом следует оговорить, используются ли при вычислениях округленные массовые числа 238, 235 для урана, 16 – для кислорода или «истинные» изотопные массы.

В первом случае для природного урана:

$$F = 0,84797 \text{ г U/г U}_3\text{O}_8.$$

Во втором случае, принимая $m_{238} = 238,0508$, $m_{235} = 235,0439$, $m_o = 15,9993$ [6], получаем для природного урана:

$$F = 0,84800 \text{ г U/г U}_3\text{O}_8.$$

В методике [3] указывается, что на трех диффузионных заводах США методом титрования установлено, что значение фактора F для природного урана $F = 0,8479 \text{ г U/г U}_3\text{O}_8$.

В методике [3] также устанавливается, что из-за возможных отклонений от стехиометрии закиси-оксида урана значение фактора F должно определяться экспериментально при каждом анализе с помощью прецизионного потенциометрического титрования (метод описан в [3]). Относительное среднее квадратическое отклонение результатов анализа при определении этим методом составляет 0,0044 %. Титр устанавливается с помощью стандартного образца бихромата калия. Правильность, т.е. отсутствие систематической погрешности, проверяется по стандартному образцу металлического урана. Однако из рассмотрения приведенного в тексте примера, это явно не следует: полученное значение 99,926 % отличается на 0,014 % от паспортного значения. Возможно, что это связано с относительно высокой погрешностью аттестованного значения стандартного образца металлического урана. Иначе остается неясным, почему утверждается, что систематическая погрешность методики отсутствует.

В последнее время на заседании подкомитета ASTM C26.05 обсуждается ревизия стандарта ASTM C 761 [7]. В частности, в гравиметрической методике определения урана в гексафториде урана предлагается для определения значения гравиметрического фактора F использовать не прецизионную титрометрическую методику (раздел 20 в C 761), а модифицированный метод Дэвиса-Грея [8]. Однако погрешность этого метода на порядок выше, чем описанного в [3]. Относительное стандартное отклонение составляет ~ 0,04 %, между тем как погрешность гравиметрического метода [3, 4] не превышает 0,02 %. Поэтому использование методики определения факто-

ра F с такой относительно высокой погрешностью совершенно неоправданно. Ниже излагаются результаты наших исследований вариаций значения гравиметрического фактора, и предлагается метод его определения.

3. Определение вариаций фактора F в реальных условиях аналитической лаборатории ЦЗЛУЭХК

В химико-аналитической лаборатории ЦЗЛУЭХК для определения содержания гексафторида урана в гексафториде урана используется разработанная на комбинате отраслевая методика [4]. Для проверки правильности выполнения анализа применяется стандартный образец гексафторида урана, аттестованный по массовой доле гексафторида урана. Методика его изготовления описана в работе [9]. В методике для изготовления стандартного образца используется обедненный (отвальный) гексафторид урана, не содержащий примесей таких летучих фторидов, как MoF_6 , WF_6 , VF_5 , POF_3 , PF_5 , SiF_4 , BF_3 (поскольку все они удаляются в отборную часть разделительного каскада вместе с обогащенным ураном), прошедший очистку от нелетучих фторидов, находящихся в виде взвешенных частиц в жидком гексафториде, путем фильтрации его через никелевый металлокерамический фильтр и очистку от фторида водорода «кипячением» пробы гексафторида урана. Показано, что такая очистка позволяет эффективно удалить фторид водорода до содержания менее $1 \cdot 10^{-3} \%$ (масс). Содержание других примесей в гексафториде урана стандартного образца после фильтрации приведено в табл. 1. Как следует из приведенных в таблице данных, сумма примесей не превышает 6 млн^{-1} , а сумма тех примесей, содержание которых ниже предела обнаружения – $2,1 \text{ млн}^{-1}$.

Аттестованное значение содержания гексафторида урана в $\text{CO} - (99,995 \pm 0,005) \%$. Этот стандартный образец аттестован как отраслевой (ОСО-95.692).

Поскольку отношение фтора к урану в гексафториде урана всегда стехиометрическое и равно 6:1, имеется возможность вычислить массу урана в навеске пробы $\text{UF}_6 - m_{\text{Урасч}}$. Для получения значения гравиметрического фактора F надо отнести массу урана - $m_{\text{Урасч}}$ к массе закиси-оксида урана, полученной из этой навески после пиро-гидролиза, - $m_{\text{U}_3\text{O}_8}$:

$$F_{\text{экс.}} = \frac{m_{\text{Урасч}}}{m_{\text{U}_3\text{O}_8}}. \quad (3)$$

Таблица 1

Содержание примесей в гексафториде урана стандартного образца после фильтрации*)

№ п/п	Элемент	Содержание, млн ⁻¹			№ п/п	Элемент	Содержание, млн ⁻¹		
		1	2	3**)			1	2	3
1	Литий	< 0,10	< 0,10	< 0,10	15	Рутений	< 0,10	< 0,10	< 0,10
2	Бериллий	< 0,01	< 0,01	< 0,01	16	Сурьма	< 0,01	< 0,01	< 0,01
3	Марганец	< 0,01	< 0,01	< 0,01	17	Тантал	< 0,01	< 0,01	< 0,01
4	Кобальт	< 0,01	< 0,01	< 0,01	18	Вольфрам	< 0,10	< 0,10	< 0,10
5	Цинк	< 0,01	< 0,01	< 0,01	19	Магний	0,75	0,73	0,74
6	Мышьяк	< 0,10	< 0,10	< 0,10	20	Железо	0,54	0,54	0,54
7	Кадмий	< 0,10	< 0,10	< 0,10	21	Никель	0,07	0,07	0,07
8	Рений	< 0,10	< 0,10	< 0,10	22	Медь	0,44	0,42	0,43
9	Висмут	< 0,10	< 0,10	< 0,10	23	Свинец	0,02	0,02	0,02
10	Калий	< 2,00	< 2,00	< 2,00	24	Натрий	0,04	0,04	0,04
11	Ванадий	< 0,10	< 0,10	< 0,10	25	Титан	0,05	0,04	0,04
12	Цирконий	< 0,01	< 0,01	< 0,01	26	Хром	0,50	0,51	0,50
13	Ниобий	< 0,10	< 0,10	< 0,10	27	Алюминий	0,20	0,20	0,21
14	Молибден	< 0,10	< 0,10	< 0,10	28	Олово	0,06	0,05	0,06
Общая сумма примесей, млн ⁻¹							< 5,80	< 5,74	< 5,77
Сумма примесей в пересчете на высшие фториды металлов, млн ⁻¹							< 10,9		

*) Анализ содержания примесей выполнен в группе спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) С.А. Трепачевым на приборе ELAN-6000 фирмы Перкин-Элмер.

**) 1, 2, 3 – параллельно отобранные пробы.

Экспериментальные значения $F_{\text{эксп}}$ приведены в табл. 2. Здесь же приведено теоретическое значение F , соответствующее стехиометрическому содержанию кислорода

$$F_{\text{теор.}} = \frac{3 \cdot I_U}{M_{U_3O_8}} \quad (4)$$

Для выполнения расчетов приняты следующие значения атомных масс [6] $A_{U-238} = 238.0508$, $A_{U-235} = 235.0439$, $A_F = 18.9984$, $A_O = 15.9993$.

Таблица 2

Значения гравиметрического фактора, вычисленные исходя из массы урана в навеске пробы UF_6 и массы закиси-окси урана, полученной из этой навески, и рассчитанные из теоретического стехиометрического соотношения

№ п/п	Число измерений	$\frac{m_{U_{\text{расч.}}}}{m_{U_3O_{8\text{жс.}}}}$	$F_{\text{теор.}} = \frac{3A_U}{m_{U_3O_8}}$	$\Delta = F_{\text{эксп.}} - F_{\text{теор.}}$
1	9	0,84801	0,84801	0,00000
2	10	0,84800	0,84801	- 0,00001
3	10	0,84801	0,84801	0,00000
4	9	0,84798	0,84801	- 0,00003
5	14	0,84796	0,84801	- 0,00005

Использованы данные анализов, выполнен-

ных за 2 года (1999-2001 гг.). В каждой из серий измерений среднее квадратическое отклонение одного измерения составило (0.00003 - 0.00005).

Как следует из рассмотрения данных табл. 2, отличие $F_{\text{эксп.}}$ от $F_{\text{теор.}}$ составляет в среднем 0.00002, а максимальное 0.00005 или < 0.006 % (отн.).

Аналогичные расчеты были проведены в работе [5] для ряда образцов гексафторида урана разного обогащения по урану-235, приготовленных по процедуре приготовления стандартных образцов (фильтрация и кипячение жидкого гексафторида урана) (табл. 3). Пробы были отобраны в средней части разделительного каскада, и содержание примесей летучих фторидов было менее $1 \cdot 10^{-5}$ %

Отличие $F_{\text{эксп.}}$ от $F_{\text{теор.}}$ в этих опытах также в среднем составляло 0.00002, а максимальное 0.00005 или 0.006 % (отн.).

Выводы

1. Расчетное значение гравиметрического фактора F , вычисленное из экспериментальных данных анализа стандартного образца UF_6 -ОСО 95.692, составляет 0.84799 и отличается от теоретического значения 0.84801 всего на 0.00002.

Таблица 3

Значения гравиметрического фактора, вычисленные исходя из массы урана в навесках пробы UF_6 и массы закиси-оксида урана, полученной из этих навесок, для проб разного обогащения по урану-235, приготовленных по процедуре приготовления стандартного образца гексафторида урана

Массовая доля для U-235, %	Число измерений	$F_{\text{теор.}} = \frac{3A_U}{m_{U_3O_8}}$	$F_{\text{экс.}} = \frac{m_{U_{\text{расч.}}}}{m_{U_3O_{8\text{экс.}}}}$	$F_{\text{экс.}} - F_{\text{теор.}}$
0,711	20	0,84800	0,84801	0,00001
0,67	8	0,84797	0,84802	0,00005
3,60	20	0,84796	0,84798	0,00002
4,23	10	0,84794	0,84794	0,00000

2. Результаты анализов ОСО, выполненных в течение 2-х лет, хорошо согласуются с аттестованным значением, что свидетельствует о постоянстве значения гравиметрического фактора, правильности операций аналитической методики.

3. Результаты анализа позволяют утверждать, что нет необходимости определения гравиметрического фактора по той или иной титриметрической методике.

4. Для контроля правильности и точности проведения анализа по методике [3,4] необходимо регулярно проводить анализ стандартного образца гексафторида урана.

5. При проведении анализа по методике [3,4] рекомендуется использовать для расчетов теоретическое значение гравиметрического фактора F с учетом изотопного состава урана в пробе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment. ASTM C 787-90, Annual Book of ASTM Standards, V 1201 nuclear Energy.
2. Standard Specification for Uranium Hexafluoride Enriched to less than 5 % ^{235}U . ASTM C 996-96 Annual Book of ASTM Standards V 1201 nuclear Energy.
3. Standard Test Methods for Chemical Mass Spectrometric, Spectro chemical Nuclear and Radiochemical Analysis of Uranium Hexafluoride. ASTM C 761-2000 Annual Book of ASTM Standards V 1201 nuclear Energy.
4. «Гексафторид урана. Методика гравиметрического определения в гексафториде урана». ОИ 001.492-99.
5. Исследование поправок, вводимых в расчетную формулу результатов гравиметрического определения содержания урана в гексафториде урана / В.М.Голик, Ю.М.Кежутин, Н.Г.Герасимович и др. // Отчет УЭХК, инв. № 16/5668.
6. Handbook of Chemistry and Physics, 60-th edition C.R.C Press, 1988-89. P.De Bievre and LL Barnes. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1985. V.65. P.211-230.
7. Minutes of C.26.05 Committee Uranium Task Group Held on Jan 27, 2000 in New Orleans, LA.
8. ASTM Standard C 1267-94 IStandard Test Method for Uranium by Iron (11) Reduction in Phosphoric Acid Followed by Chromium (VI) Titration in the Presence of VanadiumI, Annual Book of ASTM Standards, V 1201 nuclear Energy.
9. Разработка методики изготовления стандартного образца гексафторида урана и его аттестация по массовой доле гексафторида урана / В.М.Голик, Ю.М.Кежутин, Н.Г.Герасимович и др. // Аналитика и контроль. 1998. №3-4. С.93-98.

* * * * *

ON GRAVIMETRIC FACTOR EVALUATION IN THE METHOD OF DETERMINATION FOR URANIUM HEXAFLUORIDE IN URANIUM HEXAFLUORIDE

V.M.Golik, N.G.Gerasimovich, I.S.Izrailevich, Yu.M.Kezhutin, I.G.Lapp

In distinction to ASTM C761 techniques, the possibility of application of theoretical value of "gravimetric factor" - the uranium content in U_3O_8 calculated on the basis of U_3O_8 stoichiometry - is demonstrated. For this purpose, uranouranic oxide (U_3O_8) obtained from uranium hexafluoride standard reference material certified with respect to UF_6 weight fraction was used, and uranium content in U_3O_8 was calculated on the basis of initial UF_6 stoichiometry.